

UNIVERSITÉ DE PARIS — FACULTÉ DE MÉDECINE

Année 1934

N^o

THÈSE

255

POUR LE

DOCTORAT EN MÉDECINE

(DIPLOME D'ÉTAT)

Soutenue devant la Faculté de Médecine de Paris en 1934

PAR

ESCHENASY Iancou

Né le 22 Avril 1905, à Balsh (Roumanie)

**APPAREILS FRIGORIGÈNES
DANGERS ET REMÈDES**

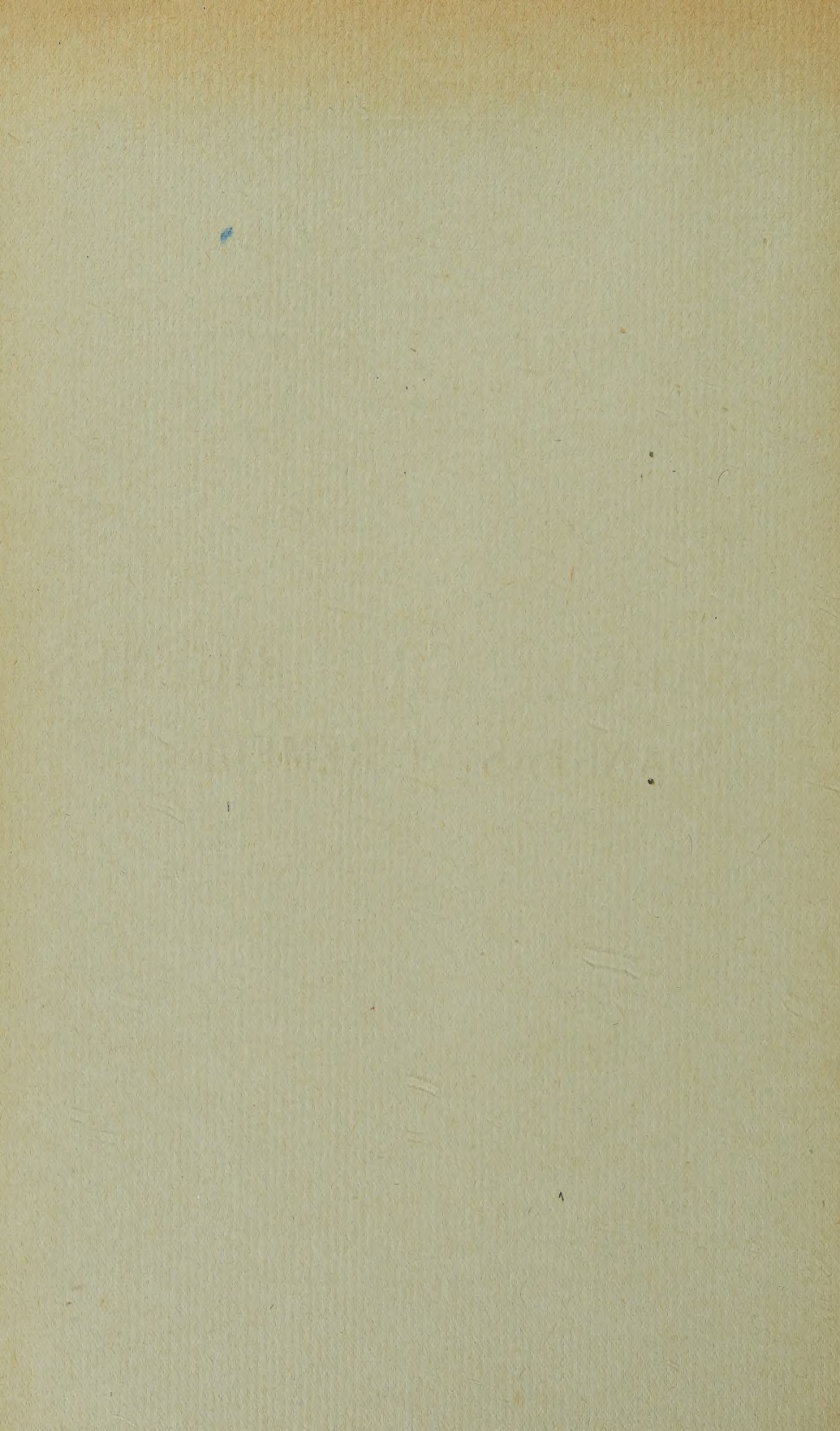
Président : M. le Professeur TANON

L'EXPANSION SCIENTIFIQUE

FRANÇAISE

23, RUE DU CHERCHE-MIDI, PARIS

1934



I. — PROFESSEURS

	MM.
Anatomie	ROUVIERE.
Anatomie médico-chirurgicale et chirurgie expérimentale.....	PROUST.
Physiologie	Léon BINET.
Physique médicale	STROHL.
Chimie médicale	DESGREZ.
Bactériologie	Robert DEBRÉ.
Parasitologie et histoire naturelle médicale	BRUMPT.
Pathologie et thérapeutique générales ..	BAUDOUIN.
Pathologie médicale	CLERC.
Pathologie chirurgicale	CHEVASSU.
Anatomie pathologique	ROUSSY.
Histologie	CHAMPY.
Pharmacologie et matière médicale ...	TIFFENEAU.
Thérapeutique	LÉPER.
Hygiène et médecine préventive	TANON.
Médecine légale	BALTHAZARD.
Histoire de la médecine et de la chirurgie	LAIGNEL-LAVASTINE.
Pathologie expérimentale et comparée..	FIESSINGER.
Hydrologie thérapeutique et climatologie	Maurice VILLARET.
Clinique médicale	ACHARD.
	BEZANÇON.
	CARNOT.
	Marcel LABBÉ.
Hygiène et clinique de la première enfance	LEREBOULLET.
Clinique des maladies des enfants	NOBÉCOURT.
Clinique des maladies mentales et des maladies de l'encéphale	H. CLAUDE.
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques	GOUGEROT.
Clinique des maladies du système nerveux	GUILLAIN.
Clinique des maladies infectieuses	LEMIERRE.
Clinique chirurgicale	CUNEO.
	GOSSET.
	GRÉGOIRE.
	LENORMANT.
Clinique ophtalmologique	TERRIEN.
Clinique urologique	MARION.
	BRINDEAU.
Clinique d'accouchements	COUVELAIRE.
	JEANNIN.
	J.-L. FAURE.
Clinique gynécologique	OMBREDANNE.
Clinique chirurgicale infantile et orthopédie	RATHERY.
Clinique thérapeutique médicale	LEMAITRE.
Clinique oto-rhino-laryngologique	Pierre DUVAL.
Clinique thérapeutique chirurgicale ...	SERGENT.
Clinique propédeutique	Léon BERNARD.
Clinique de la Tuberculose	

Clinique chirurgicale orthopédique de
l'adulte.....

MM.
MATHIEU.
HOVELACQUE.
MULON.
OLIVIER.
VERNE.

Professeurs sans chaire

II. — AGRÉGÉS EN EXERCICE

	MM.
Neurologie et Psychiâtrie	ALAJOUANINE.
Pathologie médicale	BÉNARD (Henri).
Pathologie médicale	BÉNARD (Etienne).
Pathologie médicale	BOULIN.
Pathologie chirurgicale	BROCQ.
Histologie	BULLIARD.
Pathologie médicale	CATHALA.
Pathologie médicale	CHABROL.
Pathologie médicale	CHEVALLIER.
Physique	DOGNON.
Pathologie médicale	DONZELOT.
Urologie	FEY.
Parasitologie	GALLIARD.
Bactériologie	GASTINEL.
Pathologie chirurgicale	GATELLIER.
Pathologie chirurgicale	DE GAUDART D'AILLAINES.
Physiologie	GAYET.
Histologie	GIROUD.
Pathologie médicale	HAGUENAU.
Oto-rhino-laryntologie	HALPHEN.
Pharmacologie	HAZARD.
Anatomie pathologique	HUGUENIN.
Hygiène	JOANNON.
Chimie biologique	LABBÉ (Henri).
Obstétrique	LACOMME.
Obstétrique	LANTUÉJOUL.
Pathologie médicale	LAROCHE (Guy).
Pathologie expérimentale	LEMAIRE.
Pathologie chirurgicale	LEVEUF.
Pharmacologie	Mlle J. LÉVY.
Neuro-psychiâtrie	LÉVY-VALENSI.
Pathologie médicale	MOREAU.
Pathologie chirurgicale	MOULONGUET.
Pathologie médicale	MOUQUIN.
Anatomie Pathologique	OBERLING.
Pathologie chirurgicale	PETIT-DUTAILLIS.
Médecine légale	PIÉDELIEVRE.
Obstétrique	PORTES.
Pathologie chirurgicale	QUENU.
Physiologie	RICHET.
Chimie biologique	SANNIÉ.
Pathologie chirurgicale	SÈNÈQUE.
Dermatologie et syphiligraphie	SEZARY.
Pathologie expérimentale	TROISIER.
Pathologie médicale	TURPIN.
Pathologie médicale	VALLERY-RADOT.
	(Pasteur)
Ophtalmologie	VELTER.
Obstétrique	VIGNES.
Pathologie chirurgicale	WILMOTH.

III — AGRÉGÉS RAPPELÉS A L'EXERCICE

POUR LE SERVICE DES EXAMENS

	MM.
Pathologie chirurgicale	ALGLAVE.
Pharmacologie.....	BUSQUET.
Physiologie	CHAILLEY-BERT.
Anatomie pathologique.....	LEROUX.
Parasitologie	NEVEU-LEMAIRE.
Physique	ZIMMERN.

IV. — AGRÉGÉS CHARGÉS DE COURS DE CLINIQUE

(ANNEXE)

A TITRE PERMANENT

	MM.
Clinique médicale	ABRAMI.
	AUBERTIN.
	BRULE.
	CHIRAY.
	DUVOIR.
	HARVIER.
Clinique obstétricale	LIAN.
	GUENIOT.
	LE LORIER.
	LÉVY-SOLAL.
Clinique chirurgicale	METZGER.
	BASSET.
	CADENAT.
	HEITZ-BOYER.
	MOCQUOT.
	MOURE.
	SCHWARTZ.

V. — CHARGÉS DE COURS

	MM.
Education physique	CHAILLEY-BERT, agrégé.
Stomatologie	FREY.
Radiologie clinique	LEDoux-LEBARD.
Pnériculture	WEIL-HALLE.

Par délibération en date du 9 décembre 1798, l'Ecole a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui leur seront présentées, doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner aucune approbation ni improbation.

UNIVERSITÉ DE PARIS — FACULTÉ DE MÉDECINE

Année 1934

N°

THÈSE

POUR LE

DOCTORAT EN MÉDECINE

(DIPLOME D'ÉTAT)

Soutenue devant la Faculté de Médecine de Paris en 1934

PAR

ESCHENASY Iancou

Né le 22 Avril 1905, à Balsh (Roumanie)

APPAREILS FRIGORIGÈNES DANGERS ET REMÈDES

Président : M. le Professeur TANON

L'EXPANSION SCIENTIFIQUE

==== FRANÇAISE ====

23, RUE DU CHERCHE-MIDI, PARIS

==== 1934 ====



A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A qui je dois ma formation.

A MON PÈRE

A MES SŒURS ET A MON FRÈRE

A MES AMIS

Qui m'ont facilité l'existence au cours
des études.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR L. TANON

Professeur d'Hygiène à la Faculté de Médecine de Paris,

Membre de l'Académie de Médecine,

Professeur à l'Institut de Médecine coloniale de Paris,

Chevalier de la Légion d'Honneur,

Qui m'a inspiré le sujet de cette thèse
et qui a bien voulu en accepter la prési-
dence, toute ma gratitude.

A MON JURY DE THÈSE

A MES MAÎTRES DANS LES HOPITAUX DE PARIS.

Appareils frigorigènes - Dangers et Remèdes

I - GÉNÉRALITÉS

L'ère de l'industrie n'est pas encore révolue. Ses applications récentes éblouiraient nos plus proches prédécesseurs. Dans cette minime branche qu'est l'industrie du froid, les progrès, quoique peu surprenants, n'en ont été pas moins rapides. Parti de la glace artificielle, produite avec des procédés très simples, et servant à conserver les aliments d'un jour à l'autre, on est arrivé aux énormes appareils qui permettent la conservation des denrées apportées de l'autre bout du monde, pendant de longs mois.

Et il n'y a pas que les procédés de réfrigération qui ont changé, mais aussi leurs applications. La médecine s'en est emparée pour le traitement de maintes affections cutanées dont le nombre s'accroît de jour en jour. Pendant la saison chaude dans nos pays et constamment dans les pays chauds, la réfrigération de l'atmosphère a créé des conditions de vie meilleures. L'homme peut lutter contre la torpeur, mieux s'adonner à son travail, et il n'est pas impos-

sible qu'un jour la lutte contre la chaleur ne soit plus qu'un souvenir.

Mais tant de bienfaits ne pouvaient aller sans certains inconvénients. Et on peut dire que les progrès de l'industrie du froid ont été parallèles avec ceux des inconvénients qui sont devenus de vrais dangers, compromettants pour la vie humaine.

Dans cette thèse nous allons essayer de montrer quels sont ces dangers et les remèdes envisagés jusqu'à présent. Dangers et remèdes ont été surtout signalés en Amérique où l'usage des appareils frigorifiques est le plus répandu.

On employait dans ce pays en 1910, 100 appareils de froid. En 1930 leur nombre atteignait le million et on peut se faire une idée de l'extension encore possible quand on saura que sur 100 ménages il n'y en a même pas 7 qui s'en servent.

Il s'agit d'appareils ayant comme source de froid des gaz. Avant leur emploi, c'est la glace artificielle produite dans les fabriques qui était en usage. Selon la température désirée, cette glace pouvait être utilisée seule ou mélangée avec du sel marin ou de l'ammoniaque. Comme la conservation journalière des produits domestiques n'exige pas une température très basse, celle de -10° et même -15° C donnée par le mélange glace-sel, était pratiquement suffisante.

Il n'est pas difficile de se rendre compte des désavantages d'un tel procédé de réfrigération. D'abord il est très coûteux car il faut renouveler constamment la source de

froid — en occurrence la glace qui fond relativement vite. — Ensuite et surtout, ce procédé a l'inconvénient d'exposer les aliments à une atmosphère plus ou moins humide, très favorable au développement des microbes. Il oblige à une surveillance continuelle du degré hygrométrique de l'air et de son asepsie. Cette surveillance s'impose encore plus lorsque ce procédé de réfrigération est appliqué au conditionnement de l'air (création artificielle d'une température et d'un état hygrométrique optima) dans les salles de spectacle ou les établissements destinés à contenir des êtres humains, conditionnement qui peut être réalisé en faisant circuler l'air à l'aide d'un ventilateur à travers un bac rempli de glace.

Les appareils à gaz frigorigènes ont remplacé les glaces-armoires domestiques, car pour un prix relativement peu élevé, ils produisent du froid automatiquement et ne présentent pas les inconvénients d'humidité et de septicité. Pour l'intelligence du sujet, il est utile que nous consacrons un chapitre à la description sommaire de ces appareils.

II - DESCRIPTION SOMMAIRE DES APPAREILS A GAZ LIQUÉFIÉS

Quel que soit l'appareil, il repose sur le même principe : le gaz liquéfié est ramené à l'état gazeux et grâce à cette transformation constitue la source de froid.

Couramment on emploie deux types d'appareils :

- 1°) à compression,
- 2°) à absorption.

L'appareil frigorifique à compression contient 3 organes essentiels : l'évaporateur, le compresseur (d'où son nom) et le condenseur.

Dans l'évaporateur, le fluide frigorigène est vaporisé et absorbe ainsi de la chaleur. Au moyen du compresseur et d'un milieu réfrigérant la vapeur est liquéfiée. Le milieu froid dans lequel plonge le réfrigérant peut être l'air (l'air d'une chambre de conservation de denrées, par exemple) ; l'installation est alors à détente directe. Ce milieu peut être une solution saline incongelable : l'installation est alors à circulation de saumure — parce que cette solution est envoyée au moyen d'une pompe dans des tuyaux servant à réfrigérer les chambres de conservation.

Le liquide en se vaporisant absorbe de la chaleur ou produit du froid. Ainsi un kilogr. d'ammoniaque liquide

en se vaporisant à 0° fournit au milieu qui entoure l'évaporateur 305 frigories-kg.

La production et le transport du froid se fait par évaporations et condensations successives d'un gaz liquéfiable circulant en circuit fermé. La puissance frigorifique d'une machine est représentée par le nombre de frigories qu'elle est capable de fournir par heure.

L'appareil à compression ne peut atteindre une grande puissance à cause du grand volume occupé par la plupart des gaz dans le compresseur.

Dans l'*appareil à absorption* le gaz condensable, l'ammoniaque en particulier, est récupéré, après évaporation et production de froid, par dissolution dans l'eau ou par absorption par un corps sec solide, tel que le gel de silice ou le charbon actif. Un tel appareil ne comprend donc que deux organes essentiels : l'évaporateur et le liquéfacteur.

L'évaporateur est en relation avec un récipient dit absorbeur ou saturateur, contenant de l'eau à la température ordinaire. Les vapeurs d'ammoniaque passent de l'évaporateur dans l'absorbeur et s'y dissolvent dans l'eau. La distillation d'ammoniaque qui se fait abaisse la température de l'eau. Quand la dissolution ammoniacale est saturée, on la fait passer au moyen d'une pompe dans une chaudière.

Là, par suite de l'élévation de la température, la vapeur d'ammoniaque se dégage de la dissolution et va se condenser sous sa propre pression dans le liquéfacteur, d'où elle passera de nouveau par une vanne de réglage

dans l'évaporateur, point de départ. Le circuit est fermé, donc la même solution peut servir indéfiniment.

La dissolution ammoniacale avant le départ des vapeurs par ébullition constitue la solution la plus satisfaisante. Après le dégagement des vapeurs, c'est une solution pauvre. On comprend que pour la marche automatique de l'appareil, il faut que la solution pauvre soit refroidie et la solution riche réchauffée.

Dans les appareils à fonctionnement continu la période de froid s'effectue simultanément avec la période de chauffe. La circulation du gaz est obtenue par l'emploi d'un gaz inerte, tel que l'hydrogène (type Electro-Lux). Ces appareils assurent une température très régulière dans la glacière. Un thermostat commande le déclenchement ou l'enclenchement du chauffage.

Les appareils frigorigènes peuvent être « ouverts » ou « fermés ».

Dans le type « ouvert » les principaux organes sont à la portée du réparateur, rendant l'intervention facile en cas d'accident, même à des non spécialistes. Au contraire, dans le type « fermé », l'appareil étant hermétiquement clos, aucun organe n'est visible, et l'intervention ne peut être faite que par le fabricant lui-même en usine.

Chacun de ces types a ses avantages et ses désavantages, ce qui rend le choix embarrassant.

Nous allons maintenant étudier les gaz les plus employés dans ces appareils.

III - ÉTUDE DES PRINCIPAUX GAZ EMPLOYÉS DANS LES APPAREILS FRIGORIFIQUES

Nous ne parlerons pas des gaz qui sont utilisés récemment, tels que le bromure de méthyle, le bromure d'éthyle, le dichloroéthylène, le dichloro-difluoro-méthane ou F.12, parce qu'ils ne sont pas encore d'un usage régulier et que leurs propriétés sont encore à l'étude.

Parmi les autres, le plus important est certainement le chlorure de méthyle. Les plus employés dans les appareils domestiques sont le chlorure de méthyle, l'anhydride sulfurique, le butane, l'isobutane ; dans l'industrie : l'ammoniaque, l'anhydride carbonique.

Bien des considérations entrent en jeu dans le choix d'un de ces gaz. Ce qui compte avant tout, c'est la facilité qu'ils présentent comme source de froid. Mais le problème est compliqué par les dangers qu'ils comportent. La solution dépendra du rapport de ces deux sortes de considérations.

Voyons d'abord les propriétés physiques des principaux gaz (Tableau de Copeland) :

Point d'ébullition Refoulement Aspiration
à la pression.

SO ²	— 100° C	55 à 90	$\left\{ \begin{array}{l} \text{livres par p. carré} \\ 1 \text{ à } 2 \end{array} \right\}$	1 à 2	$\left\{ \begin{array}{l} \text{livres p. pouce carré} \\ 8 \text{ à } 10 \end{array} \right\}$
CH ³ Cl	— 23° C	85 à 90		8 à 10	
Butane	+ 0°28 C	35 à 40		8 à 10	
Isobutane	— 12°2 C	55 à 60		1 à 2 l. p. pouce carré	

On a le meilleur rendement en employant pour l'aspiration une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique et pour le refoulement une pression aussi faible que possible.

L'anhydride sulfureux et l'isobutane se rapprochent de ces conditions. Le chlorure de méthyle donne des pressions beaucoup plus élevées ce qui oblige à un soin particulier dans l'exécution des tuyauteries. Le butane a le léger désavantage de fonctionner dans le vide à l'aspiration, ce qui peut provoquer des rentrées d'air.

Propriétés corrosives. — L'anhydride sulfureux est très soluble dans l'eau — la solution est fortement acide. — Les appareils devront donc être parfaitement secs de même que les gaz et l'huile de graissage.

Le chlorure de méthyle est beaucoup moins corrosif, parce que moins soluble dans l'eau : une partie d'eau en dissout environ quatre volumes.

Le butane et l'isobutane n'étant pas solubles, ne sont nullement corrosifs.

L'inconvénient des gaz corrosifs réside uniquement dans l'action destructrice qu'ils produisent et comme con-

séquence, l'augmentation des dépenses d'entretien et de réparation.

Inflammabilité et propriétés explosives

L'anhydride sulfureux n'est ni inflammable, ni explosif quand il est mélangé à l'air. Si quelques explosions se sont produites avec ce gaz, c'est parce que les ouvriers ont eu l'imprudence de chauffer des bouteilles fermées contenant ce fluide.

D'après la « Farben industrie », le chlorure de méthyle est inflammable lorsqu'il se trouve mélangé à l'air dans la proportion de 12 à 15 pour cent.

Le butane et l'isobutane sont inflammables à peu près à la température de la gazoline.

Le butane est explosif lorsqu'il est mélangé à l'air dans la proportion de 2 à 6 %.

L'anhydride carbonique est ininflammable.

Toxicité relative de ces gaz.

Le chlorure de méthyle. — Ce gaz ne semblait pas toxique jusqu'en 1928, lorsqu'on enregistra à Chicago 29 cas d'intoxication dont 10 mortels, dans des maisons privées — et 3 cas d'intoxication dans une fabrique d'appareils. Il faut dire que ces accidents se sont produits pour la plupart, dans des « maisons de rapport » à installation frigorifique centrale et non pas avec de petites machines domestiques.

Les fuites du gaz se produisent facilement en raison de la forte pression à laquelle il est soumis, et elles sont dan-

gereuses parce que le gaz est presque inodore (il a une odeur éthérée à peine perceptible).

Des expériences faites, il résulte que le chlorure de méthyle est relativement beaucoup moins nocif à des concentrations élevées, avec des durées d'action courtes, qu'à des concentrations faibles pendant des durées d'action longues.

L'intoxication se manifeste du côté digestif par des douleurs abdominales, nausées, vomissements ; l'imprégnation de la moelle et du cerveau se traduit par des parésies, paralysies, état ébrieux, somnolence, fatigue des jambes, troubles mentaux, convulsions. Dans le sang, diminution des globules rouges. Les émonctoires sont touchés : oligurie allant jusqu'à l'anurie ; urines contenant de l'acétone ou acide diacétique, parfois de l'acide formique. L'haleine a une odeur cadavérique. La convalescence est prostrée ; le sujet est atteint d'une faiblesse extrême pendant longtemps. On a signalé des cas d'incontinence d'urine.

L'Anhydride sulfureux (autrefois plus employé), est irritant et relativement peu toxique si on le compare à l'anhydride carbonique. Ses vapeurs étant irritantes, il présente peu de danger, car sa présence est facilement perçue. En cas de grandes concentrations, lorsque la victime ne peut s'enfuir, la mort peut survenir par spasmes respiratoires. L'exposition prolongée à faible concentration peut donner des céphalées, toux spasmodique, éternuements, bronchite, constriction de poitrine, désordres gastro-intestinaux, brû-

lure des yeux (c'est le premier symptôme produit par sa présence), anémie. On a signalé un cas de mort par anémie pernicieuse, après deux ans.

Sur les plantes et les insectes, ses effets sont désastreux : les quelques livres constituant la charge d'une machine domestique ordinaire, suffiraient à détruire toutes les plantes et probablement les oiseaux et les insectes de la maison.

L'Anhydride carbonique s'obtient par la combustion du coke. Il est lavé, purifié, puis liquéfié par compression. Le CO^2 liquide passe à l'état solide par détente à l'air libre ; ensuite il est comprimé et débité en bloc ou gallette à l'aide de scies à rubans. Toutes les manipulations de la « glace sèche » comme on l'appelle dans l'industrie se font avec des gants, car la température de la neige carbonique est de -30° et l'on risquerait de se brûler plus ou moins gravement, surtout si les mains n'étaient pas absolument sèches.

Les glaciers domestiques utilisant l'acide carbonique solide sont aménagés de telle façon que le bloc d'acide carbonique solide d'un poids de plusieurs kilogs repose sur une masse métallique qui sert d'accumulateur et de distributeur de froid dans toute la glacière. Le bloc est recouvert d'une cloche à double paroi de d'Arsonval, dans laquelle on fait le vide afin d'éviter le réchauffement par trop rapide du bloc de CO^2 . Le dégagement de CO^2 se fait plus ou moins lentement par des orifices situés à la partie inférieure de la cloche.

La neige carbonique est un procédé coûteux et semble

ne pouvoir être employée que pour l'obtention ou la conservation de produits alimentaires chers, lesquels exigent le plus souvent de basses températures. Le seul inconvénient, d'ailleurs peu grave, réside dans le dégagement de l'acide carbonique (1 kg de neige carbonique dégageant environ 500 litres de gaz). Cet inconvénient n'existe pas du tout lorsque les glaciers ne sont pas en espace clos, comme celles qu'on voit à la devanture des pâtisseries-glaciers.

La neige carbonique est beaucoup employée dans le traitement des noevus lupus érythémateux, cicatrices chéloïdiennes.

L'*Anhydride carbonique* étant ininflammable, inodore et non toxique, est beaucoup employé dans le refroidissement des théâtres, des hôpitaux, où l'échappement d'une certaine quantité de gaz toxique (tel que l'ammoniaque, par exemple), pourrait être funeste.

D'après le National Safety Council :

0,5 % de CO^2 en excès dans l'air produisent une légère et imperceptible augmentation de la ventilation pulmonaire ;

2 % l'augmentent de 50 % .

3 % d'environ 100 %

5 % d'environ 500 %.

Une teneur de 10 % ne peut être supportée plus d'une ou deux minutes.

Les symptômes d'intoxication sont la céphalée, la transpiration, des troubles visuels et le tremblement. Une concentration de 30 % est presque instantanément mortelle

par suite de l'exclusion de l'oxygène. Il y a lieu de noter que les symptômes produits par une teneur de 10 % de CO^2 disparaissent dès l'exposition ou le retour à l'air frais.

Comme 2 % d'ammoniaque produisent une irritation douloureuse et dangereuse des yeux et des organes respiratoires, on voit qu'il est 50 fois plus difficile d'atteindre une atmosphère irrespirable avec le CO^2 qu'avec l'ammoniaque.

Le butane et l'isobutane ne sont pas toxiques. Cependant, même à faibles concentrations ils peuvent produire une anesthésie passagère. A fortes concentrations, ils supplantent l'oxygène et peuvent entraîner l'asphyxie par manque d'oxygène.

D'après l'Amer. Soc. of Refrig. Engineers, la nocivité croissante des gaz serait dans l'ordre suivant :

Butane — CO^2 — chlorure d'éthyle — chlorure de méthyle — ammoniaque — anhydride sulfureux.

En prenant $\text{SO}^2 = 1$, les quantités relatives des vapeurs nécessaires pour produire des effets nocifs seraient :

	Teneur maxima			
	Effets mortels en peu de temps	Effets graves en 30 à 60'	Lésion peu grave en 60'	en longue durée d'action
SO^2	1	1	1	1
NH^3	3,5	8	2,5	2
CH^3Cl	110	67	60	15
$\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$	110	180	330	400

Dans tous les cas le chlorure de méthyle est bien moins délétère que l'ammoniaque et ce dernier de son côté est bien moins nocif que le SO^2 .

Pour établir l'échelle ci-dessus, il faut tenir compte de la facilité avec laquelle les différentes vapeurs se mélangent à l'air — facilité qui est en fonction de leur volatilité ou tension de vapeur.

En se basant sur cette propriété, l'ordre ne serait pas celui mentionné plus haut, mais en ordre croissant de nocivité : Chlorure d'éthyle — SO^2 — CH^3Cl et NH^3 .

Et encore il faut tenir compte d'un autre facteur qui est peut-être plus important que les précédents : c'est *le seuil d'irritabilité*. Pour qu'une substance soit inoffensive, il ne suffit pas qu'elle puisse être supportée sans inconvénients, à une concentration aussi élevée que possible dans l'air, pendant une durée d'action longue ou courte, — il faut en outre que le seuil de l'irritabilité soit de beaucoup au-dessous de celui de la nocivité. A ce point de vue le chlorure de méthyle est plus dangereux que l'anhydride sulfureux et l'ammoniaque, car il n'est pas ressenti, même à des concentrations relativement élevées.

Nous verrons l'importance de ce facteur dans le chapitre suivant consacré à l'étude des substances employées pour déceler la présence des gaz nocifs dans l'atmosphère.

IV - REMÈDES OPPOSÉS AUX DANGERS PRÉSENTÉS PAR LES APPAREILS FRIGORIGÈNES

Le danger des machines frigorigènes provient principalement des gaz employés. Nous avons vu quels sont ces gaz dans l'ordre de leur nocivité.

D'après Kramer il y a trois ordres de dangers :

- 1° Ceux provenant de la partie mécanique des appareils ;
- 2° Ceux dus aux gaz nuisibles, et enfin
- 3° Ceux qui peuvent résulter des explosions des récipients renfermant les substances frigorigènes.

L'explosion est particulièrement dangereuse. A ce point de vue, l'ammoniaque comporte le plus de risques, ensuite l'anhydride sulfureux, le chlorure de méthyle, le chlorure d'éthyle.

Même dans les ateliers rationnellement aménagés on peut craindre l'échappement des gaz nuisibles, soit par fuite se produisant dans un presse-étoupe ou un tuyau, soit par destruction d'une partie des appareils par accident.

Pour les appareils à ammoniaque M. Voss proposait en 1921 (Revue Cold Storage) de réduire la charge d'ammoniaque en circulation dans le système. Le principe du fonction-

nement de la machine n'est pas affecté qu'on fasse circuler 15, 10 ou 5 livres d'ammoniaque en vue de la production d'une tonne de réfrigération. Pour que le rendement soit le même, il faut augmenter la vitesse en proportion, ce qui est réalisable avec des compresseurs à grande vitesse. En outre, pour accroître la sécurité de la machine, il faudra réduire les dimensions du système en entier ; abandonner complètement les récipients de liquide de grande capacité et leur substituer si nécessaire, un régulateur qui empêcherait la charge de liquide d'échapper au contrôle. Le problème serait résolu par le fait qu'il y aurait trop de liquide dans le condenseur alors qu'il n'y en aurait plus du tout dans le refroidisseur.

Au point de vue purement technique, il y a lieu d'employer des dispositifs de sécurité pour empêcher l'excès de pression et ses redoutables conséquences. Les gaz en excès peuvent être conduits dans un réservoir d'eau (l'ammoniaque par exemple) ou plus simplement dans une cheminée qui les évacue à l'extérieur. La description de ces dispositifs relève d'un spécialiste et nous ne faisons que les signaler.

Pour éviter l'intoxication à la suite de fuites de gaz dans les locaux habités, en Amérique on a interdit le placement de ces appareils dans les chambres à coucher ou dans tout endroit qui ne garantit pas un isolement suffisant.

Lorsque l'isolement ne peut être parfaitement réalisé d'autres mesures sont envisagées : fermeture automatique et hermétique de la porte et surtout une forte ventilation

du local où se trouve le meuble frigorifique pour éviter une accumulation du gaz, en cas de fuite.

Le Bureau of Mines de New-York a dressé un tableau sur la teneur des gaz qui après une exposition très brève est susceptible de provoquer la mort de la plupart des animaux.

SO^2 : 2/10 à 1 %

AzH^3 : 5/10 à 1 %

Hydrocarbures, Butane, Propane : 2,4 %

Bromure de méthyle : 2 à 4 %

CH^3Cl : 15 à 30 %

Chlorure d'éthyle : 15 à 30 %.

En admettant que l'appareil se trouve dans une pièce contenant 2.000 pieds cubes d'air, voilà le poids des mêmes gaz cités plus haut :

SO^2 : 11,9 onces

NH^3 : 16,1

Hydrocarbures : 6,2 à 7,4 livres anglaises

Bromure de CH^3 : 6,2 à 12,4 » »

CH^3Cl : 46 à 92 » »

CH^3Cl : 46 à 92 » »

A l'exception de SO^2 et NH^3 les gaz peuvent être employés sans risques dans les petits appareils, car ils comportent rarement plus de 5 livres de gaz frigorigène.

Par contre, les appareils desservant plusieurs étages ou tous les étages d'un immeuble sont chargés souvent de quelques centaines de livres.

Lorsque la fuite se produit, un moyen est à la disposition des sauveteurs : le masque à gaz.

Ce masque est variable : appareils filtrants, à air frais, à oxygène. Le plus employé est l'appareil filtrant à disque absorbant, interchangeable ou masque à gaz. Les disques sont appropriés à la nature des gaz. Mais le masque présente un inconvénient (outre que les sauveteurs peuvent arriver trop tard) : c'est qu'après avoir servi un certain temps, le disque perd la propriété de retenir une nouvelle quantité de gaz. On n'a pu déterminer avec précision le temps qu'il faut pour que le disque soit saturé, parce que le besoin en air varie suivant les individus et aussi parce qu'on ne peut déterminer en cas de fuite, même approximativement, la concentration du gaz. Cependant le masque n'est pas dangereux car l'épuisement du filtre se fait graduellement et se traduit par une résistance croissante à l'acte de la respiration ; et avant que le filtre ne soit épuisé, le porteur perçoit une odeur désagréable.

D'après Fleschna, les appareils ne peuvent servir qu'en présence d'une quantité d'oxygène de plus de 16 %. Une atmosphère qui contient plus de 2 % en volume de vapeurs organiques ou vapeurs d'acides, de 2 % de CO, ou de 3 % de NH³ rend impossible l'utilisation des masques à gaz. Le fonctionnement en outre est de quelques heures seulement et variable. Il existe un appareil américain convenant pour tous les gaz, mais il est particulièrement lourd : 2.750 kilogs.

V - ÉTUDE DES SUBSTANCES UTILISÉES POUR DÉCELER LA PRÉSENCE DES GAZ DANS L'AIR ET PARTICULIÈREMENT DE L'ACROÉLINE

Dans le chapitre précédent nous avons vu principalement comment on peut lutter contre les dangers des appareils frigorigènes lorsque les accidents ont éclaté.

N'est-il pas préférable de prévenir ces accidents ? Prévoir vaut toujours mieux que guérir. Il y a longtemps que la question préoccupe les spécialistes et après de longues recherches, le moyen qui leur a semblé le plus efficace, c'est l'addition au gaz frigorigène d'une substance permettant de percevoir aisément le gaz lorsqu'il se mélange à l'air.

Les commissions internationales de l'industrie du froid ont rédigé en 1931 un code de sécurité dans lequel figure notamment l'article suivant :

« Tout agent dont les vapeurs sont nuisibles pour la santé et qui n'est pas immédiatement perceptible à l'un des sens humains, devra être additionné d'une substance qui rende aisément ses vapeurs décelables ».

Dès 1920 on pouvait déceler les traces d'ammoniaque, lorsqu'elles n'étaient pas perceptibles par l'odorat, grâce à

la phénolphtaléine. Pour les fuites d'ammoniaque à l'air libre on emploie le bâton de soufre. Si l'on tient un bâton enflammé tout près d'un joint, il se forme une fumée grise partout où l'ammoniaque pénètre dans les vapeurs de soufre. Ces bâtons malheureusement ne peuvent être employés dans une chambre où la charpente et autres matériaux de construction en bois sont couverts d'humidité.

Pour la recherche de l'anhydride carbonique on dispose de plusieurs méthodes : 1° Le badigeonnage au savon, méthode laborieuse, car elle exige le savonnage de toutes les surfaces susceptibles de localiser la fuite ; 2° Le *bruit* produit par la fuite, malheureusement inapplicable dans une salle où on ne peut avoir un silence suffisant.

On préfère à ces moyens, l'addition de produits odorants, tels que la menthe ou l'huile d'écorces d'oranges amère. Seulement alors l'emploi de l'anhydride carbonique justifié par son manque d'odeur, devient beaucoup moins intéressant.

Comme *indicateur chimique*, l'eau de chaux n'est pas d'une grande valeur, car elle se trouble par le fait de la présence de CO^2 dans l'air, à l'état normal. La solution de phénolphtaléine alcalinisée présente le même inconvénient.

Charles Jones emploie une solution de bleu brome-thymol ou dibromothymol sulfophtaléine assez diluée pour qu'on puisse lire les caractères d'imprimerie à travers l'épaisseur d'un pouce de la solution. Celle-ci est bleue ou bleue verte quand elle est préparée ou le devient au contact de l'air normal. Elle passe graduellement du bleu vert,

pour la concentration de 6 p. 10.000 qui est souvent atteinte dans l'atmosphère des villes, au jaune, le changement de couleur se produisant infailliblement avant d'atteindre la concentration de 2 p. 10.000, soit 0,2 %. La solution redevient bleue lorsqu'elle est de nouveau exposée à l'air normal. Ainsi lorsque la couleur est modifiée par suite d'une fuite, elle peut être rétablie lorsque la fuite est réparée. La rapidité du changement de couleur dépend de la rapidité du changement de concentration et de la manière dont se fait le contact entre l'air et la solution. C'est ainsi qu'on peut l'amener presque instantanément au jaune en y insufflant de l'air de respiration et la ramener au bleu en y faisant barbotter de l'air pur provenant d'une conduite d'air comprimé. L'inconvénient de ce procédé c'est qu'il ne correspond pas instantanément au degré de concentration de l'anhydride carbonique ; il faut 1 à 2 heures pour qu'une quantité suffisante de CO^2 ait pénétré la solution. Celle-ci ne doit pas avoir de l'huile à la surface, ce qui empêcherait ou retarderait la pénétration du gaz.

Pour déceler les vapeurs des hydrocarbures inodores, tels que le butane, l'isobutane, qui sans être délétères sont extrêmement inflammables, on préconise en Amérique l'addition de l'acétate d'amyle, du naphène ou de 1 à 2 % d'ammoniaque pour le propane.

J'en arrive au chlorure de méthyle, qui par ses propriétés et surtout sa non-toxicité sur les aliments, est de plus en plus employé. Nous avons vu qu'il est inférieur aux autres agents frigorigènes parce qu'il a un degré d'ir-

ritabilité presque nul, c'est-à-dire qu'il n'est pas perceptible, même s'il atteint de très fortes concentrations. Pour que son emploi soit exempt de risque, il faut donc l'additionner d'une substance qui le rende perceptible à l'odorat.

Une telle substance doit avoir certaines qualités, pour que son indication soit réellement utile.

- 1°) D'odeur facile à distinguer, persistante et non toxique.
- 2°) Ne pas attaquer les matières de construction de l'appareil.
- 3°) Etre stable en présence du chlorure de méthyle des huiles minérales (lubrifiant l'appareil) et de l'humidité pendant le fonctionnement de la machine.
- 4°) Soluble dans le chlorure de méthyle et particulièrement dans les huiles minérales et les mélanges avec le chlorure de méthyle.
- 5°) Il faut que ses propriétés physiques : point d'ébullition, fusion, tension de vapeur, solubilité, permettent au système frigorifique de marcher en toute sécurité.
- 6°) Elle ne doit exiger qu'une très légère concentration relative dans le chlorure de méthyle.
- 7°) Elle doit pouvoir servir aussi comme moyen de reconnaître un défaut d'étanchéité.
- 8°) Etre peu coûteuse et d'approvisionnement facile.

La substance remplissant le mieux toutes ses conditions est l'acroléine.

Une addition de 1 % d'acroléine suffit pour avertir de la présence de 0,05 à 1 % de vapeurs de chlorure de méthyle dans l'air.

C'est un avertisseur net et d'autant plus énergique que l'exposition est de plus longue durée. Elle joue le rôle d'avertisseur en irritant les yeux, ce qui provoque le larmoiement.

Son inconvénient est d'être toxique, à partir d'un taux qui heureusement n'est pas atteint en pratique.

Des nombreuses expériences faites avec le CH^3Cl , il résulte que 0,3 à 0,4 mgr. par litre d'air de chlorure de méthyle provoque 60 % d'accidents mortels en 10 minutes. Or la quantité d'acroléine comme agent avertisseur est bien en deçà de la quantité toxique.

D'autres substances ont été essayées comme agents avertisseurs pour le CH^3Cl . Elles présentent toutes maint inconvénient qui les rend inemployables. Ainsi l'*acide sulfureux* est corrosif en milieu humide. L'*alcool allylique* s'accumule dans le collecteur de liquide ce qui diminue ses qualités d'avertisseur pour peu que des fuites se produisent dans d'autres organes de la machine.

Le *mercaptan butylique* forme à la longue un dépôt sur la partie supérieure du compresseur ce qui peut être préjudiciable ; en outre, son odeur est plus difficile à effacer que celle des autres agents avertisseurs.

VI - APERÇU SUR L'ENSEMBLE DES MESURES DE SÉCURITÉ CONCERNANT LES APPAREILS FRIGORIGÈNES

On s'est d'abord occupé de la bonne marche de l'appareil. Des mesures ont été édictées pour éviter une trop grande pression du fluide frigorigène. Lors de l'accident mortel provoqué par une fuite d'ammoniaque en Italie (en 1925), les experts italiens ont envisagé l'obligation d'un contrôle.

La construction, l'installation et le contrôle des appareils frigorigènes devraient être confiés obligatoirement à des spécialistes.

Mais ce sont surtout les accidents par le chlorure de méthyle qui ont préoccupé les spécialistes. Les nombreuses intoxications que ce gaz a causées justifient ce souci et en 1929 l'emploi d'une substance odorante pour décélérer les fuites de ce gaz fut préconisé avec énergie. Nous avons vu que les commissions internationales de l'industrie du froid ont adopté cette mesure en 1931.

En U.R.S.S. où les appareils frigorigènes sont largement utilisés, on a édicté des mesures de sécurité en 1924. Dispositifs de sûreté, ventilation, installation dans des en-

droits ne présentant aucun risque d'intoxication ou d'explosion sont à la base de ces mesures. On ne prévoit pas l'emploi d'agents avertisseurs pour les vapeurs toxiques susceptibles de se répandre dans l'air.

En France la question a été peu étudiée. Monsieur Bordas en a saisi le Conseil supérieur d'Hygiène tout récemment. La loi (art. 299 code adm.) l'effleurait à peine par une simple classification. Dans la nomenclature des établissements dangereux, insalubres ou incommodes, elle distingue dans les établissements faisant usage d'appareils de froid, deux catégories.

Dans une 2^e classe, elle range les établissements employant des appareils à liquides volatils combustibles (danger d'explosion) et les appareils à SO² (émanation nuisible). Dans une 3^e classe, les appareils à ammoniacque (odeur).

Il est évident qu'une telle législation est insuffisante. Elle ne s'occupe pas directement de la question en rendant obligatoires des mesures de sécurité, comme en Amérique, en U.R.S.S., en Allemagne, en Italie, et se borne tout simplement à une classification défectueuse, car elle ne correspond pas à celle établie en concordance avec les faits.

Dans le dernier chapitre, nous allons voir les conclusions qui s'imposent, en insistant sur l'emploi d'un agent avertisseur.

CONCLUSIONS

Les dangers, parfois mortels, causés par les fuites des gaz employés dans les appareils frigorigènes doivent rendre obligatoires les mesures de sécurité suivantes :

- 1°) Construction, installation et contrôle de ces appareils par des spécialistes. Il serait même indiqué que les trois tâches fussent confiées au même spécialiste.
- 2°) Emploi des matériaux appropriés à chaque appareil doués d'une grande résistance.
- 3°) Emploi des dispositifs de sûreté limitant la pression du gaz.
- 4°) Isolement de l'appareil. Eloignement de toute source d'inflammation et ventilation.
- 5°) Mesures pour le cas d'incendie et principalement masques à gaz.
- 6°) Le maximum de sécurité serait obtenu par l'obligation, d'additionner une substance odorante au gaz frigorigène inodore. Cette mesure s'impose tout particulièrement pour le chlorure de méthyle. Et c'est l'acroléine qui lui convient.

Vu : *Le Président de thèse,*
L. TANON.

Vu : *Le Doyen,*
G. ROUSSY.

Vu et permis d'imprimer.
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLETY.

BIBLIOGRAPHIE

- Le froid industriel. — L. Marchis.
Cryologie. — Lortat-Jacob.
Les applications du froid à l'hygiène. — Lortat-Jacob.
Contrôle des fuites d'ammoniaque dans les installations frigorifiques. — Technical review 1920. Bulletin international des renseignements frigorifiques 1921.
Réfrigération pour usage domestique. Sécurité. Cold Storage 1921. Bull. int. des renseign. frig. 1921.
Dispositifs de sûreté pour machines à froid domestiques. A. J. R. E. Journal 1921. Bull. int. des rens. frig.
Recherche des fuites dans les installations à CO². — Charles Jones. Ice and Réfrigération 1924. Bull. int. des renseign. frig.
Dangers relatifs des gaz employés dans les machines frigorifiques domestiques. E.J. Copeland. Ice and Refrig. 1924. Bull. int. des rens. frig. 1925.
Grave accident dû à une fuite d'ammoniaque dans une fabrique de glace. Revista del Freddo 1925. Bull. int. des rens. frig. 1926.
Danger des machines frigorifiques. K. Kramer. Chimie et Industrie 1929. Bull. int. des rens. frig.
Intoxication par les réfrigérateurs domestiques. Ann. d'Hygiène 1929. Bull. int. des rens. frig. 1929.
Sur l'emploi du chlorure de méthyle dans les machines à froid. Ing. R. Plank. Zeitsch. f. die ges. Kallte. Ind. 1929. Bull. int. des rens. frig.

- Réfrigérateurs et petits meubles domestiques. J. E. Starr.
Ice and Refrig. 1929. Bull. int. des rens. frig.
- U. R. S. S. Prescriptions obligatoires concernant les mesures de sécurité à prendre dans les installations frigorifiques. Bull. int. des rens. frig. 1925.
- Agent avertisseur pour le CH^3Cl . Service des recherches chimiques de la Rossler et Hasslacher chemical C°. Bull. int. de rens. frig. 1931.
- Commissions internationales N° VI et XIV, Annexe n° 4. Bull. int. des rens. frig. 1931.
- Recherches expérimentales sur la toxicité du CH^3Cl . W. Pohlmann Die Kaelte. Ind. 1930. Bull. int. de rens. frig. 1931.
- Les possibilités d'application des masques respiratoires. H. Fleschner Chem. Techn. Rundsch. 1930. Bull. int. de rens. frig. 1931.
- Le CH^3Cl dans les denrées n'est pas toxique. Zeitscher f. die ges. Kaelte. Ind. Bull. int. des rens. frig. 1931.
- Le froid dans la vie familiale. M. Collin. Revue générale du Froid 1932.
- Le froid au salon des Arts ménagers 1933. Bull. int. des rens. frig. 1933.
- Principe de réfrigération par absorption. Société Electro-Lux.
- Médecine légale des accidents causés par les machines frigorifiques. Thèse Tepper Nathan 1933.
- De l'emploi des gaz liquéfiés dans les appareils à froid. Dr F. Bordas, Annales d'Hygiène 1934.

